



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

24 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISSION DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE		
LIEU		17 MARS 2003
N° D'ENREGISTREMENT		75 INPI PARIS
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0303238
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		17 MARS 2003
Vos références pour ce dossier (facultatif) S6126 DLN/MR		

1. NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

L'AIR LIQUIDE S.A.
Service Propriété Intellectuelle
75, Quai d'Orsay
75321 PARIS CEDEX 07

Confirmation d'un dépôt par télécopie N° attribué par l'INPI à la télécopie2. NATURE DE LA DEMANDE Cochez l'une des 4 cases suivantesDemande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire

Demande de brevet initiale

N°

Date / /

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date / /

Transformation d'une demande de
brevet européen Demande de brevet initiale

N°

Date / /

3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION A HAUTE TEMPERATURE

4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N°
		Pays ou organisation Date / / N°
		Pays ou organisation Date / / N°
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »
5. DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »
Nom ou dénomination sociale		L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés GEORGES CLAUDE
Prénoms		
Forme juridique		
N° SIREN		5 . 5 . 2 . 0 . 9 . 6 . 2 . 8 . 1
Code APE-NAF		2 . 4 . 1 . A
Adresse	Rue	75, Quai d'Orsay
	Code postal et ville	75321 PARIS CEDEX 07
Pays		FRANCE
Nationalité		Française
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE		
LIEU		17 MARS 2003
		75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT		0303238
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W /260899

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		S6126 DLN/MR	
6 MANDATAIRE			
Nom		CONAN	
Prénom		Philippe	
Cabinet ou Société		L'AIR LIQUIDE Service Propriété Intellectuelle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		Pouvoir Général 10 568	
Adresse	Rue	75, Quai d'Orsay	
	Code postal et ville	75321	PARIS CEDEX 07
N° de téléphone (facultatif)		01.40.62.58.77	
N° de télécopie (facultatif)		01.40.62.56.95	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	
CONAN Philippe			
Paris, le 17 mars 2003			

Procédé de protection contre la corrosion à haute température.

La présente invention concerne un procédé de protection d'un équipement destiné à fonctionner à haute température en présence d'un fluide contenant au moins un hydrocarbure et/ou du monoxyde de carbone, contre la corrosion par mise en poussière de métal ("metal dusting" en langue anglaise) dans lequel, des pièces de l'équipement sont réalisées à partir d'alliages contenant du nickel, du fer, du chrome et/ou de l'aluminium, et dans lequel lesdites pièces de l'équipement sont protégées de ladite corrosion par un revêtement protecteur.

Dans la suite de la description le terme "haute température" signifie une température au moins égale à la température à partir de laquelle apparaît le phénomène de mise en poussière du métal. Il est communément admis que ce phénomène apparaît pour des températures de l'ordre de 450°C ou plus.

La corrosion de type « metal dusting » est un problème majeur dans les procédés industriels pour lesquels les alliages utilisés pour la réalisation d'équipements et de tuyauteries fonctionnent à haute température en présence d'hydrocarbures et/ou de monoxyde de carbone. On observe alors, après une période de fonctionnement plus ou moins longue une attaque par corrosion se manifestant par la mise en poussière progressive de l'alliage.

En particulier, dans le cas du réformage à la vapeur, du gaz naturel ou d'autres hydrocarbures, sont transformés en monoxyde de carbone, hydrogène et dioxyde de carbone par réaction catalytique sur des catalyseurs au nickel. En aval du four du réformage à la vapeur, l'équipement est soumis à la corrosion par « metal dusting », qui détériore les alliages dont il est constitué.

Diverses solutions ont été proposées afin de réduire ce phénomène, parmi lesquelles l'utilisation de revêtements de surface qui permettent de renforcer la résistance à la corrosion des alliages. L'aluminisation des surfaces destinées à subir cette corrosion est notamment utilisée pour limiter ce phénomène.

Afin d'optimiser cette protection, EP 0 903 424 décrit un procédé destiné à l'amélioration de la protection d'un alliage dit haute température contenant du fer, du nickel ou du chrome vis-à-vis de la mise en poussière du métal, procédé

consistant à déposer une couche mince de métal issu du groupe IV ou V de la table périodique avec une épaisseur comprise entre 0.01 et 10 µm sur la surface à protéger, et recuire la surface traitée dans une atmosphère inerte.

5 Cependant, si les revêtements des alliages permettent une protection satisfaisante, il reste le problème des connexions entre pièces protégées. La liaison par soudage entre pièces protégées nécessite la mise en œuvre de connexions particulières pour assurer la continuité de la protection.

10 A ce jour on ne connaît pas de solution satisfaisante à ce problème de jonction entre pièces protégées.

15 En effet, lorsque les pièces à relier sont protégées avant soudage, celui-ci détruit la protection de la zone soudée et altère la protection de la zone adjacente. Lorsque cette protection est appliquée après soudage, la protection est alors réalisée sur un matériau d'apport de composition et/ou de structure différente ; dans ce cas, les vitesses de diffusion des différents éléments chimiques sont affectées entraînant qualité et épaisseur différentes et souvent 20 réduites dans la zone soudée par rapport au matériau de base non affecté par la soudure. De plus, compte tenu du matériel de soudage disponible, la fixation de la pièce à souder au support ne peut être mise en œuvre dans des tuyauteries de petit diamètre. Il n'est donc pas possible de réaliser la protection des jonctions directement sur site.

25 Ainsi, quelles que soient les améliorations de protection apportées au niveau de la nature de l'alliage utilisé pour la réalisation de l'équipement, du type de revêtement de surface utilisé pour la protection de l'alliage, des conditions de mise en œuvre du procédé industriel auquel est destiné l'équipement, il reste que le problème particulier de la corrosion au niveau des liaisons entre pièces protégées subsiste. Or cette corrosion même localisée, peut conduire à la faillite d'équipements qui travaillent sous des conditions de 30 pression pouvant atteindre 50 bars.

Le but de l'invention est de résoudre ce problème de corrosion localisé au niveau des liaisons entre pièces protégées.

Pour ce faire, selon une caractéristique de l'invention, celle-ci concerne un procédé de protection d'un équipement destiné à fonctionner à haute

température en présence d'un fluide contenant au moins un hydrocarbure et/ou du monoxyde de carbone, contre la corrosion par mise en poussière de métal dans lequel, des pièces de l'équipement sont réalisées à partir d'alliage contenant du nickel, du fer, du chrome et/ou de l'aluminium, et dans lequel lesdites pièces de l'équipement sont protégées de ladite corrosion par un revêtement protecteur, caractérisé en ce que :

- lesdites pièces de l'équipement ainsi protégées sont connectées entre elles au moyen de pièces de jonction, lesdites pièces de jonction étant préalablement protégées par un revêtement protecteur sur au moins la partie de leur surface destinée à être mise en contact avec ledit fluide à haute température,

- chacune des connexions destinée à être soumise à ladite corrosion est réalisée par soudage externe des extrémités de la pièce de jonction avec lesdites pièces de l'équipement.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci se rapporte à une installation pour la génération de gaz de synthèse à partir d'un mélange d'hydrocarbures caractérisée en ce qu'elle comporte un équipement protégé par la mise en œuvre du procédé tel que défini ci-dessus.

Selon un troisième aspect de l'invention, celle-ci se rapporte à une pièce de jonction apte à la mise en œuvre du procédé tel que défini ci-dessus.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description suivante de modes de réalisation donnés à titre illustratif mais nullement limitatif, faite en relation avec les dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique présentant deux types classiques de connexion avec latte support ;

- la figure 2 est une vue schématique en coupe longitudinale de connexions selon l'invention, réalisées aux extrémités d'un tuyau ;

- la figure 3 est une vue schématique en coupe longitudinale d'une pièce de jonction destinée à la mise en œuvre de l'invention ;

- la figure 4 présente en situation des pièces support et de jonction permettant la réalisation de connexion du type de celle de la figure 2 ;

- les figures 5, 6, 7 sont des vues schématiques en coupe longitudinale de différentes pièces de jonction destinées à la mise en œuvre de l'invention.

Sur la figure 1, on a représenté deux types de connexion classiques avec 5 latte support. Dans les deux cas, à la fois les pièces de l'équipement devant être connectées et la latte support ont été protégées par aluminisation au moins dans les zones qui seront soumises à la corrosion.

Selon le type de connexion 1, la latte support est disposée sur la face 10 interne de l'équipement et en saillie par rapport à la surface, elle est soudée à l'extrémité A de l'équipement au point A1, l'extrémité chanfreinée B de l'équipement est destinée à être amenée au contact de l'extrémité A de l'équipement, elle-même chanfreinée ; ces deux extrémités sont alors soudées 15 sur leur face externe. Cette solution classique présente notamment deux inconvénients :

15

- la réalisation de la soudure A1 est difficile, voire impossible avec les moyens actuels dans des tuyauteries de diamètre inférieur à 100 mm,
- la couche de protection présente des défauts au niveau de la zone soudée A1, liés notamment aux différences de matériau et de structure risquant d'initier le phénomène de mise en poussière du métal.

Selon le type de connexion 2, la latte support est disposée sur la face 20 interne de l'équipement, mais dans des espaces ménagés aux extrémités A' et B' de celui-ci, de telle sorte que la latte ne soit pas en saillie par rapport à la surface, elle est soudée à l'extrémité A de l'équipement au point A'1, l'extrémité chanfreinée B' de l'équipement est destinée à être amenée au contact de l'extrémité A' de l'équipement, elle-même chanfreinée, tandis que la deuxième 25 extrémité de la butée se glisse dans l'espace ménagé à cet effet sur la face interne de B' ; les deux extrémités A' et B' peuvent ici aussi être soudées sur leur face externe. Cette solution présente notamment trois inconvénients:

30

- la réalisation de la soudure A'1 est difficile, voire impossible avec les moyens actuels dans des tuyauteries de diamètre inférieur à 100 mm,

- la couche de protection présente des défauts au niveau de la zone soudée A'1, ce défaut de protection risquant d'initier le phénomène de mise en poussière du métal,
- en raison des évidements réalisés sur l'équipement, il n'est pas possible d'ajuster les pièces en longueur.

Sur la figure 2, on a représenté les deux extrémités 1-A et 1-B d'un tuyau 1, pièce constitutive de l'équipement dont la surface interne a été traitée par aluminisation. Le revêtement par aluminisation 2 est représenté sur l'ensemble des figures 1 à 7 par un trait grisé épais adjacent au trait fin représentant la surface de la pièce.

Deux pièces de jonction différentes 3 et 4 sont connectées aux extrémités du tuyau 1 ; leurs géométries sont liées aux fonctions qui leur sont attribuées.

La pièce de jonction 3 est liée à l'extrémité 1-A du tube 1. La connexion s'effectue par emboîtement de l'extrémité de la pièce de jonction à l'intérieur du tube 1. Les deux pièces sont ensuite soudées sur l'extérieur de l'ensemble ainsi formé, dans l'espace ménagé à cet effet. La surface interne de la pièce 3 de jonction, ainsi que la partie de cette même pièce 3 destinée à être emboîtée à l'intérieur du tube 1 sont recouvertes par aluminisation. Il y a ainsi continuité de la qualité de l'état de surface. Le joint de soudure 5 est réalisé sur la surface externe des pièces. Cette soudure n'affecte ainsi en rien l'état de surface des surfaces internes des pièces qui seront soumises à la corrosion.

De même, la pièce de jonction 4 est liée à l'extrémité 1-B du tube 1. Quoique présentant des formes légèrement différentes sur leurs surfaces externes, les extrémités des pièces 3 et 4 reproduisent toutes deux les caractéristiques essentielles de l'invention. Ainsi, la pièce 4 est protégée par un traitement de surface sur au moins la partie de sa surface qui sera soumise à la corrosion et la soudure réalisant la jonction entre les pièces 1, en 1-B et 4 se situe sur la surface extérieure des pièces.

Sur la figure 3, on a représenté une pièce de jonction, selon l'invention présentant au moins une extrémité identique à celle de la pièce de jonction 3 de la figure 2. Ainsi, ladite pièce est de type tube à diamètre interne constant,

5 tandis que son diamètre externe présente une restriction d donnée à ses extrémités, sur une longueur l de telle sorte qu'il puisse s'adapter à l'extrémité de la pièce qui doit lui être connectée. De plus, un chanfrein 6 est ménagé au niveau de la restriction de diamètre extérieur, lequel chanfrein viendra lors de la liaison se positionner en vis-à-vis du chanfrein compatible de l'autre pièce à lier, de sorte que ces deux chanfreins dessinant une gorge en V sur la périphérie de l'ensemble lié sont aptes à recevoir du matériau ajouté destiné à réaliser le joint de soudure. Lorsque la pièce est de petites dimensions, il est aisément de procéder à son aluminisation dans sa globalité, ainsi que représenté sur la figure 3.

10 Sur la figure 4, on a représenté le tuyau 1, ainsi que deux pièces de jonction référencées 6 et 7. La pièce 6 est ici une pièce de jonction droite, assurant une fonction de restriction de passage du fluide, dont les deux extrémités sont protégées selon l'invention, et présentant une géométrie extérieure compatible avec des nécessités de l'installation non décrites ici. La 15 pièce 7 est une pièce de jonction coudée, présentant des modifications de diamètres internes, dont l'extrémité située en vis-à-vis du tuyau 1 est protégée selon l'invention. L'autre extrémité de cette pièce 7 ne devant pas se trouver en zone exposée n'est pas tenue d'être résistante à ladite corrosion à haute température. On notera par ailleurs que les pièces 6 et 7, de petites 20 dimensions, ont été aluminisées sur l'ensemble de leur surface préalablement. Afin de pouvoir réaliser des soudures ultérieures, le revêtement est éliminé au niveau des chanfreins et dans leur voisinage immédiat.

25 Les figures 5 à 7 présentent des exemples de pièces de jonction selon l'invention présentant des géométries variables, en fonction des besoins de l'installation.

La figure 5 reproduit la pièce 7 de la figure 4, totalement aluminisée, et dont l'une des extrémités fonctionnera dans une zone de l'installation où la température est inférieure à la température d'apparition du phénomène de "metal dusting" ; non soumise au risque de corrosion, elle n'est pas tenue de 30 respecter les caractéristiques de l'invention au niveau de cette extrémité.

La figure 6 reproduit la pièce 6 de la figure 4, totalement aluminisée, elle présente une restriction de diamètre interne. Elle est apte à fonctionner dans les conditions de corrosion par "metal dusting" sur toute sa longueur.

5 La figure 7 reproduit une pièce de jonction destinée à être adaptée à l'entrée d'un réacteur.

Comme on l'aura compris de ce qui précède, la mise en œuvre des pièces selon l'invention présente les avantages suivants :

10 - l'absence d'intervention sur les zones protégées des pièces de jonction et de l'équipement lors de la réalisation des connexions contribue fortement à l'amélioration de l'inhibition de la corrosion par mise en poussière de métal sur l'ensemble de l'équipement lors de son fonctionnement ;

15 - grâce à la géométrie des pièces de jonction, les soudures sont réalisées à l'extérieur des pièces à relier; elles peuvent donc être mises en œuvre pour de faibles diamètres ;

20 - les soudures et les zones affectées par le soudage ne sont pas directement exposées à l'atmosphère corrosive et n'ont pas à être protégées par le traitement de surface ;

25 - la protection des pièces de jonction de petites dimensions peut être facilement réalisée dans leur globalité (surface interne et externe) avec un meilleur contrôle de l'épaisseur en tout point ;

- toutes les soudures peuvent être réalisées sur site ;

- les longueurs des tuyaux constituant l'équipement peuvent être ajustées puisque leurs extrémités ne présentent pas de géométrie particulière.

Quoique l'invention ait été décrite en relation avec des modèles de pièces de jonction particuliers, elle ne s'en trouve pas limitée mais est susceptible de modifications et de variantes sans sortir du cadre de l'invention.

30 Le procédé d'amélioration de la protection de l'équipement selon l'invention est particulièrement adapté pour la protection des équipements mis en œuvre lors de la génération de gaz de synthèse.

Revendications

1. Procédé de protection d'un équipement destiné à fonctionner à haute
5 température en présence d'un fluide contenant au moins un hydrocarbure et/ou
du monoxyde de carbone, contre la corrosion par mise en poussière de métal
dans lequel, des pièces de l'équipement sont réalisées à partir d'alliage
contenant du nickel, du fer, du chrome et/ou de l'aluminium, et dans lequel
lesdites pièces de l'équipement sont protégées de ladite corrosion par un
10 revêtement protecteur, caractérisé en ce que :

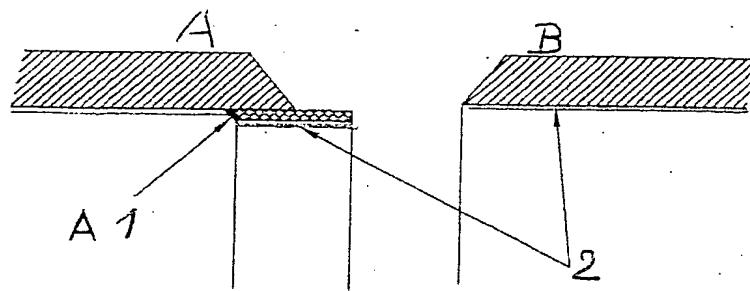
- lesdites pièces de l'équipement ainsi protégées sont connectées entre elles au moyen de pièces de jonction, lesdites pièces de jonction étant préalablement protégées par un revêtement protecteur sur au moins la partie de leur surface destinée à être mise en contact avec ledit fluide à haute température,
- chacune des connexions destinée à être soumise à ladite corrosion est réalisée par soudage externe des extrémités de la pièce de jonction avec lesdites pièces de l'équipement.

2. Installation pour la génération de gaz de synthèse à partir d'un
20 mélange d'hydrocarbures caractérisée en ce qu'elle comporte un équipement protégé par la mise en œuvre du procédé tel que défini dans la revendication 1.

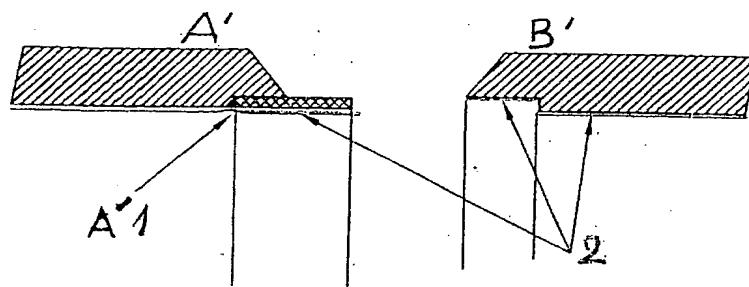
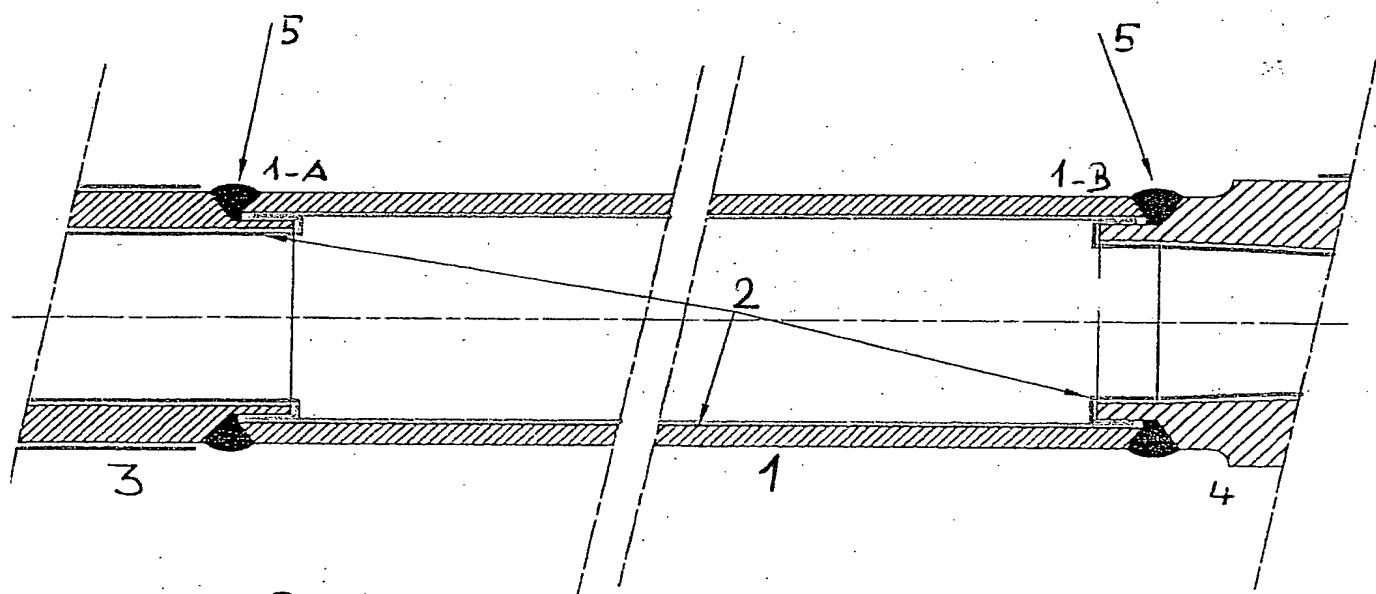
3. Pièce de jonction apte à la mise en œuvre du procédé tel que défini dans la revendication 1.

1/4

Type 1



Type 2

FIG. 1FIG. 2

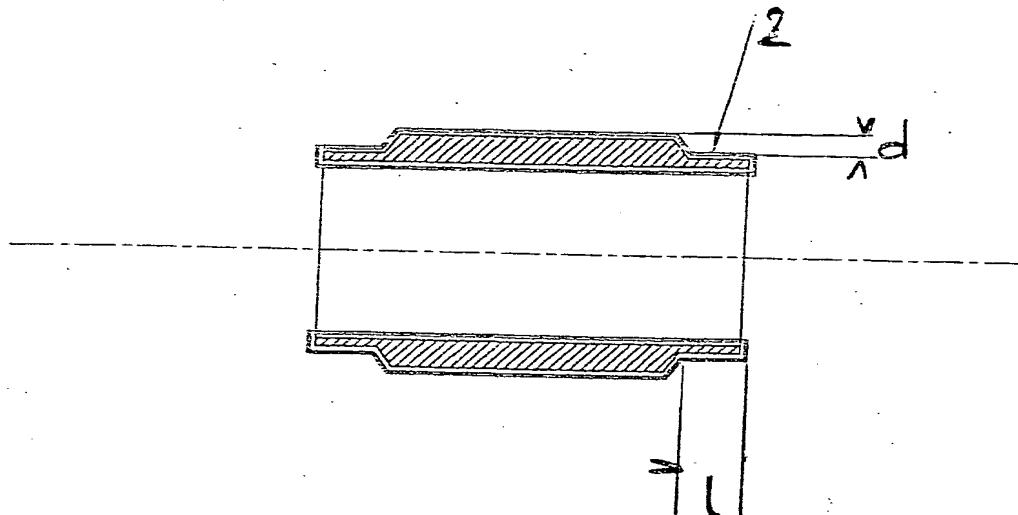


FIG. 3

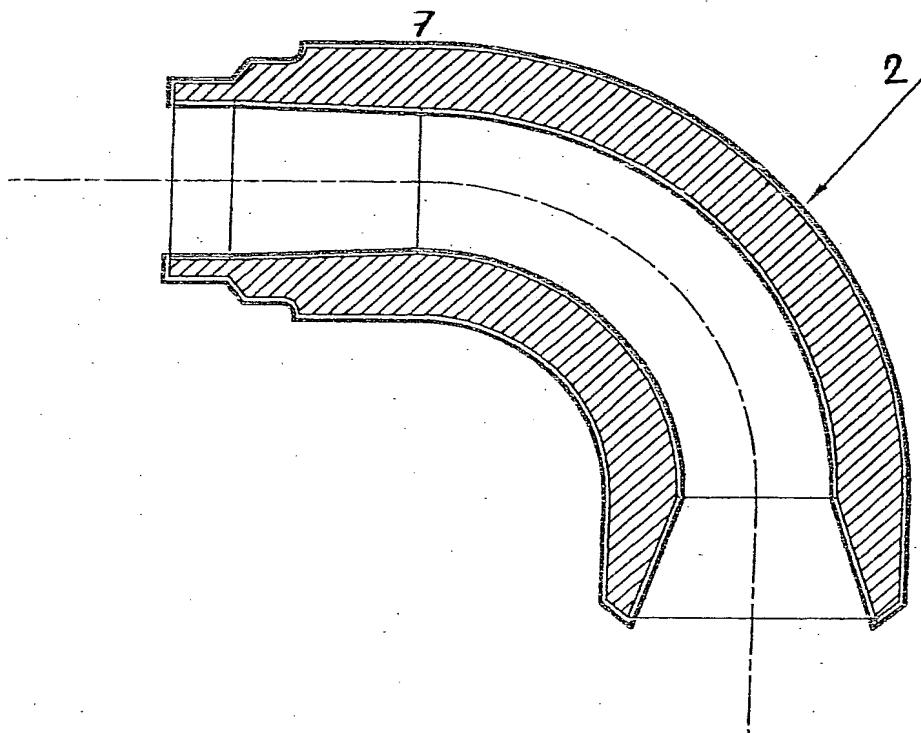


FIG. 5

3/4

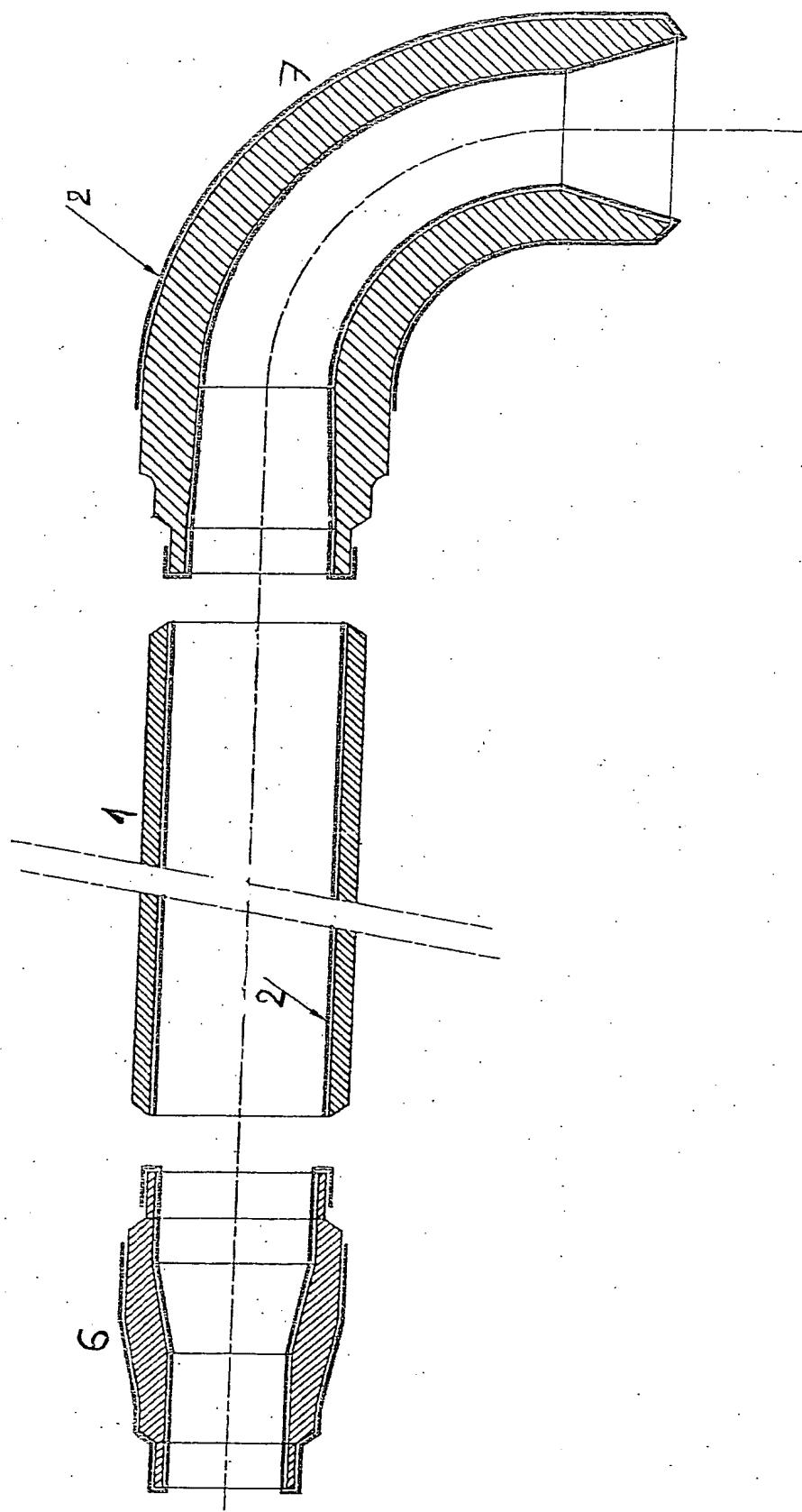


FIG. 4

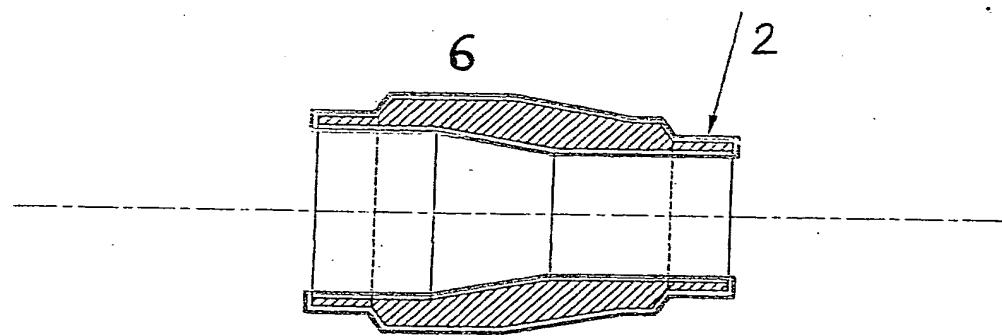


FIG. 6

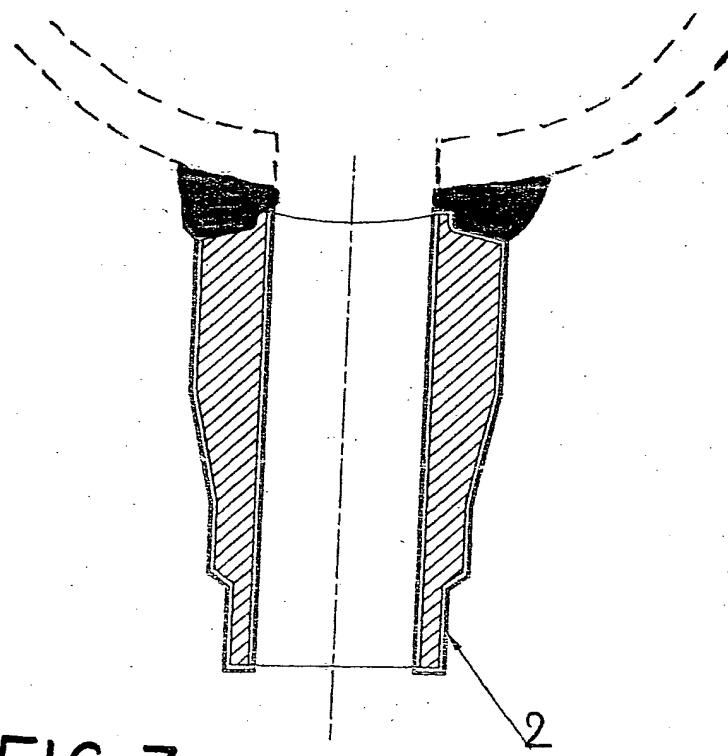


FIG. 7

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° J.../J..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S6126 DLN/MR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0303208	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION A HAUTE TEMPERATURE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE 75, Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07 FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		WASTIAUX	
Prénoms		Sophie	
Adresse	Rue	38 avenue Pierre Gastaud	
	Code postal et ville	93600	AULNAY SOUS BOIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		POTEAU	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	54 Avenue du Drap d'Or	
	Code postal et ville	77230	DAMMARTIN EN GOELE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Le 17 mars 2003 			
CONAN Philippe			

